



PCT/1005/488

MAILED 15 MAR 2005

WIPO PCT

# BREVET D'INVENTION

**CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION**

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 23 FEV. 2005

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

**DOCUMENT DE PRIORITÉ**  
PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr





6 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT  
Tél. 01 40 82 85 87  
0,15 € TTC/min

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

Réserve à l'INPI

REMISE DES PIÈCES  
DATE

11 FEV 2004

LIEU  
75 INPI PARIS 34 SP

N° D'ENREGISTREMENT  
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI  
0401349

DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE  
PAR L'INPI  
11 FEV. 2004

Vos références pour ce dossier  
(facultatif) 240709 D21338 ANB

Confirmation d'un dépôt par télécopie

☐ N° attribué par l'INPI à la télécopie

2 NATURE DE LA DEMANDE

Cochez l'une des 4 cases suivantes

Demande de brevet

☐

Demande de certificat d'utilité

☐

Demande divisionnaire

☐

*Demande de brevet initiale*

N°

Date

*ou demande de certificat d'utilité initiale*

N°

Date

Transformation d'une demande de

brevet européen *Demande de brevet initiale*

☐

N°

Date

3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

Composition de revêtement anti-corrosion en dispersion aqueuse comprenant un titanate et/ou un zirconate organique

4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ

OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE

LA DATE DE DÉPÔT D'UNE

DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

☐ S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»

5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)

☐ Personne morale

☐ Personne physique

Nom  
ou dénomination sociale

DACRAL

Prénoms

Forme juridique

SOCIÉTÉ ANONYME

N° SIREN

305333668

Code APE-NAF

120, rue Galilée Zaet de Creil St Maximin 60100 CREIL FRANCE

Domicile

Rue

ou

siège

Code postal et ville

Pays

FRANCE

Française

Nationalité

N° de téléphone (facultatif)

N° de télécopie (facultatif)

Adresse électronique (facultatif)

☐ S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»

Ter de poi

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11354\*03

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2

BR1

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 546 W / 030103

NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE  
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

Cabinet REGIMBEAU  
20, rue de Chazelles  
75847 PARIS CEDEX 17  
FRANCE

REMISE DES PIÈCES  
DATE

Réservé à l'INPI

LIEU

**11 FEV 2004**

**75 INPI PARIS 34 SP**

N° D'ENREGISTREMENT

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

**0401349**

**6 MANDATAIRE** (s'il y a lieu)

Nom

Prénom

Cabinet ou Société

N° de pouvoir permanent et/ou  
de lien contractuel

Adresse

Rue

Code postal et ville

Pays

N° de téléphone (facultatif)

N° de télécopie (facultatif)

Adresse électronique (facultatif)

**240709 D21338 ANB**

DB 540 W / 030103

**Cabinet REGIMBEAU**

**20, rue de Chazelles**

**75847 PARIS CEDEX 17**

**01 44 29 35 00**

**01 44 29 35 99**

**info@regimbeau.fr**

**7 INVENTEUR (S)**

**Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques**

Les demandeurs et les inventeurs  
sont les mêmes personnes

☐ Oui

☐ Non : **Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)**

**8 RAPPORT DE RECHERCHE**

**Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)**

Établissement immédiat  
ou établissement différé

☐

☐

Païement échelonné de la redevance  
(en deux versements)

**Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt**

☐ Oui

☐ Non

**9 RÉDUCTION DU TAUX  
DES REDEVANCES**

**Uniquement pour les personnes physiques**

☐ Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition)  
☐ Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la  
décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG

**10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES  
ET/OU D'ACIDES AMINÉS**

☐ Cochez la case si la description contient une liste de séquences

Le support électronique de données est joint

☐

La déclaration de conformité de la liste de  
séquences sur support papier avec le  
support électronique de données est jointe

☐

Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite»,  
indiquez le nombre de pages jointes

**11 SIGNATURE DU DEMANDEUR  
OU DU MANDATAIRE**  
(Nom et qualité du signataire)

**VISA DE LA PRÉFECTURE  
OU DE L'INPI**

*[Signature]*

**92-1001**

*[Signature]*

5 La présente invention a pour objet une composition de revêtement anti-corrosion de pièces métalliques à base de métal particulaire en dispersion aqueuse comprenant un titanate ou un zirconate organique compatible en phase aqueuse ou en phase organique, éventuellement un liant à base de silane, et de l'eau.

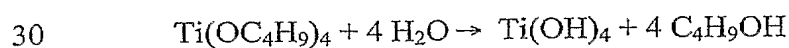
10 Au sens de la présente invention, on entend par l'expression « titanate(s) compatible(s) en phase organique » et « zirconate(s) compatible(s) en phase organique » tout titanate et zirconate organique non compatible avec l'eau, c'est-à-dire non soluble dans une composition aqueuse et qui de plus est sensible à l'humidité et à l'eau (réaction d'hydrolyse).

15 Au sens de la présente invention, on entend par les expressions « titanate(s) compatible(s) en phase aqueuse » et « zirconate(s) compatible(s) en phase aqueuse » tout titanate et zirconate organique compatible avec l'eau, c'est-à-dire soluble ou émulsifiable ou dispersable dans une composition aqueuse. Ce sont généralement des titanates organiques et des zirconates organiques qui ont été stabilisés par chélation.

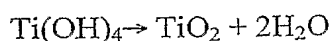
20 On les dénomme également « titanate(s) (organique(s)) chélaté(s) » et « zirconate(s) (organique(s)) chélaté(s) ».

Les titanates organiques, ainsi que les zirconates organiques, compatibles en phase organique peuvent être utilisés dans des compositions anhydres en tant que catalyseurs, agents de réticulation, agents de traitement de surface, promoteurs d'adhésion ou agents anti-corrosion. Cependant, ces titanes organiques, ainsi que les zirconates organiques, présentent l'inconvénient d'être très sensibles à l'eau et à l'humidité car ils s'hydrolysent très rapidement. Par exemple, dans le cas de l'hydrolyse du tétra-n-butyl titanate, il se produirait les réactions suivantes :

1) transformation du titanate organique en hydrate d'oxyde de titane  $Ti(OH)_4$  :



2) puis, formation du dioxyde de titane  $TiO_2$  :



Afin d'éviter la formation du dioxyde de titane, les titanates et zirconates compatibles en phase organique doivent donc être employés dans des conditions rigoureusement anhydres. Par conséquent, la préparation de compositions anhydres comprenant un titanate ou un zirconate compatible en phase organique s'accompagne  
5 de précautions de manipulations très contraignantes si l'on souhaite éviter l'hydrolyse du titanate organique en dioxyde de titanate au contact de l'air, d'humidité ou de traces d'eau.

La résistance à l'humidité des titanates ou zirconates compatibles en phase organique peut être améliorée en substituant deux groupements alkoxy par des agents  
10 chélatants. Ces agents chélatants contiennent des groupements fonctionnels contenant des atomes d'oxygène ou d'azote qui viennent stabiliser le titanate ou le zirconate organique. Ces titanates ou zirconates organiques sous forme chélatée peuvent également être solubles dans l'eau, de préférence en présence d'un acide faible du type acide acétique. Par exemple, le brevet US 4 495 156 décrit des  
15 titanates sous forme chélatée aqueux (TYZOR AA qui est un titanate compatible en phase organique, TYZOR LA et TYZOR TE qui sont des titanates compatibles en phase aqueuse) qui permettent d'améliorer l'adhésion à un substrat d'une composition les comprenant.

La vitesse d'hydrolyse des titanates et zirconates organiques dépend de la taille et de  
20 la complexité du groupe alkyle (plus la taille du groupe alkyle augmente, plus la vitesse d'hydrolyse diminue). C'est pourquoi les titanates et zirconates organiques sous forme chélatée sont moins sensibles à l'hydrolyse que les tétraalkyl-titanates ou les tétraalkyl-zirconates.

Le brevet US 4 224 213 décrit des compositions de revêtement comprenant un  
25 silicate d'alkyle à chaîne courte de formule  $\text{Si}(\text{OR})_4$ , un titanate ou un zirconate d'alkyle à chaîne courte et de la poudre de zinc. Cette composition de revêtement est réticulée par réaction du silicate et du titanate avec l'humidité de l'air. Les exemples de ce brevet enseignent que l'ajout de silicate permet d'améliorer la résistance à l'humidité des titanates organiques. Cette composition de revêtement est une  
30 composition organique qui ne contient pas d'eau. Le silicate, contrairement au silane, ne permet pas l'adhésion d'une composition le comprenant à un substrat.

Le brevet EP 0 808 883 décrit une composition de revêtement aqueuse à base de métal particulaire, exempte de chrome, destinée à être appliquée sur un substrat. Cette composition, une fois appliquée sur le substrat, subit un durcissement à la chaleur afin de fournir audit substrat une protection contre la corrosion. Afin de renforcer la  
5 résistance à la corrosion de ce substrat revêtu, le substrat revêtu peut éventuellement être revêtu d'une couche supplémentaire comprenant par exemple une substance de silice.

D'une manière surprenante, les inventeurs ont réussi à incorporer dans une  
10 composition aqueuse des titanates organiques et/ou des zirconates organiques, qu'ils soient sous forme chélatée ou non chélatée et compatibles ou non compatibles en phase aqueuse. Ils ont également découvert que l'application sur un substrat métallique d'une composition de revêtement aqueuse à base de métal particulaire comprenant des titanates organiques et/ou des zirconates organiques permet  
15 d'améliorer la résistance à la corrosion du substrat. Les résultats anti-corrosion étant suffisants, un substrat revêtu par une telle composition ne nécessite pas de couche supplémentaire de revêtement anti-corrosion. De plus, on obtient un revêtement dont la souplesse et la résistance aux chocs est de très bonne qualité, ce qui est particulièrement avantageux dans le cas de revêtement anti-corrosion de vis.

20 La présente invention a pour objet une composition de revêtement anti-corrosion de pièces métalliques à base de métal particulaire en dispersion aqueuse comprenant dans les proportions suivantes (pourcentages massiques):

- un titanate et/ou un zirconate organique 0,3 à 24% ;
- 25 - un métal particulaire ou un mélange de métaux particuliers 10 à 40 % ;
- un liant à base de silane 1 à 25% ;
- eau q.s.p. 100 % ;

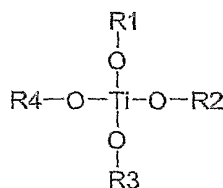
à la condition que la somme du titanate et/ou de zirconate organique et du liant à base de silane soit comprise entre 5 et 25%.

30 La composition comprend avantageusement 0,5 à 19% en poids, par rapport au poids total de la composition, de titanate et/ou de zirconate organique et 1 à 20% en poids, par rapport au poids total de la composition, de liant à base de silane, à condition que

la somme titanate et/ou zirconate organique et liant à base de silane soit comprise entre 7 et 20% en poids, par rapport au poids total de la composition.

Le titanate organique peut être choisi dans le groupe constitué par les titanates organiques compatibles en phase organique et les titanates organiques compatibles en phase aqueuse.

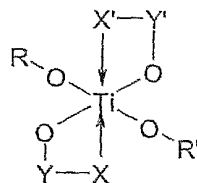
Les titanates compatibles en phase organique sont avantageusement des tétraalkyle en  $C_1$ - $C_8$  titanates qui peuvent être représentés par la formule (I') suivante :



dans laquelle R1, R2, R3 et R4 représentent indépendamment un radical alkyle en  $C_1$ - $C_8$ , éventuellement substitué. Le tétraalkyle en  $C_1$ - $C_8$  titanate est avantageusement choisi dans le groupe constitué par le tétraéthyltitanate (TET,  $Ti(OC_2H_5)_4$ ), le tétra-n-butyltitanate ( $T_nBT$ ,  $Ti(OC_4H_9)_4$ ) et l'octyléneglycoltitanate (OGT,  $Ti(O_2C_8H_{17})_4$ ).

Les titanates organiques compatibles en phase organique peuvent également être des titanates organiques sous forme chélatée non compatibles avec l'eau. Comme exemples de titanates organiques sous forme chélatée non compatibles avec l'eau (compatibles en phase organique), on peut notamment citer ceux commercialisés par Dupont de Nemours sous le nom TYZOR® AA (acétylacétonate titanium), TYZOR® DC (diisopropoxy-biséthylacétoacétato titanate).

Les titanates compatibles en phase aqueuse sont avantageusement des titanates chélatés, qui peuvent être représentés par la formule générale (II') suivante :



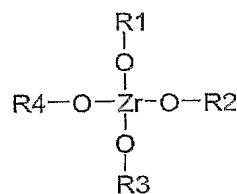
dans laquelle R et R' représentent indépendamment l'un de l'autre un radical alkyle en  $C_1$ - $C_8$ , éventuellement substitué, X et X' représentent indépendamment un groupe fonctionnel comprenant un atome d'oxygène ou d'azote, et Y et Y' représentent indépendamment une chaîne hydrocarbonée ayant 1 à 4 atomes de carbone. X et X' représentent avantageusement un radical amino ou lactate.



Le titanate organique sous forme chélatée compatible en phase aqueuse est avantageusement choisi dans le groupe constitué par les triéthanolamines titanates (TYZOR® TE et TEP commercialisés par Dupont de Nemours). Comme exemple de titanates organiques sous forme chélatée compatibles en phase aqueuse, on peut également citer ceux commercialisés par Dupont de Nemours sous le nom TYZOR® TA (alcanolamine titanate sous forme chélatée) et TYZOR® LA (chélate de titanate et d'acide lactique).

Le zirconate organique peut être choisi dans le groupe constitué par les zirconates compatibles en phase organique et les zirconates compatibles en phase aqueuse.

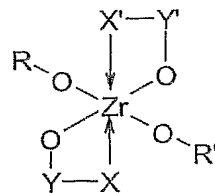
Les zirconates organiques compatibles en phase organique sont avantageusement des tétraalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> zirconates, qui peuvent être représentés par la formule (I) suivante :



dans laquelle R1, R2, R3 et R4 représentent indépendamment un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, éventuellement substitué. Le tétraalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> zirconate est avantageusement choisi dans le groupe constitué par le tétra-n-propyl zirconate et le tétra-n-butyl zirconate.

Les zirconates organiques compatibles en phase organique peuvent également être des zirconates organiques sous forme chélatée non compatibles avec l'eau. Comme exemple de zirconate organique sous forme chélatée non compatible avec l'eau (compatible en phase organique), on peut notamment citer celui commercialisé par Dupont de Nemours sous le nom TYZOR® ZEC (diéthylcitrate zirconate chélaté).

Les zirconates organiques compatibles en phase aqueuse sont avantageusement des zirconates chélatés qui peuvent être représentés par la formule générale (II) suivante :



dans laquelle R et R' représentent indépendamment l'un de l'autre un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, éventuellement substitué, X et X' représentent indépendamment un groupe fonctionnel comprenant un atome d'oxygène ou d'azote, et Y et Y' représentent indépendamment une chaîne hydrocarbonée ayant 1 à 4 atomes de carbone. X et X' représentent avantageusement un radical amino.

5 Le zirconate organique chélaté peut avantageusement être le triéthanolamine zirconate (TYZOR® TEAZ commercialisé par Dupont de Nemours). Comme exemple de zirconate organique sous forme chélatée compatible en phase aqueuse, on peut également citer celui commercialisé par Dupont de Nemours sous le nom  
10 TYZOR® LAZ (chélate de zirconate et d'acide lactique).

Le métal particulaire de la composition de revêtement peut être choisi dans le groupe constitué par les pigments métalliques tels que l'aluminium, le manganèse, le nickel, le titane, l'acier inoxydable, le zinc, leurs alliages, ainsi que leurs mélanges. Le métal  
15 particulaire est avantageusement choisi parmi le zinc et l'aluminium, ainsi que leurs alliages et leurs mélanges. Le métal particulaire présent dans la composition est avantageusement sous forme de poudre, de différentes structures géométriques homogènes ou hétérogènes, notamment les formes sphériques, lamellaires, lenticulaires ou d'autres formes spécifiques. Le métal particulaire a avantageusement  
20 une granulométrie inférieure à 100 µm, encore plus avantageusement inférieure à 40 µm.

Lorsque le métal particulaire est un alliage ou un mélange de zinc et d'aluminium, l'aluminium peut éventuellement être présent en des quantités très faibles, par exemple 1 à 5 % en poids du métal particulaire, tout en fournissant néanmoins un  
25 revêtement d'aspect brillant. Habituellement, l'aluminium représente au moins 10 % en poids du métal particulaire, ainsi le rapport pondéral de l'aluminium au zinc est de l'ordre de 1:9. D'un autre côté, pour des raisons d'économie, l'aluminium ne représente pas plus d'environ 50 % en poids du zinc et de l'aluminium total, si bien que le rapport pondéral de l'aluminium au zinc peut atteindre 1:1. La teneur en métal  
30 particulaire de la composition de revêtement ne dépassera pas environ 40 % en poids du poids total de la composition pour maintenir le meilleur aspect de revêtement et

dans laquelle R et R' représentent indépendamment l'un de l'autre un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, éventuellement substitué, X et X' représentent indépendamment un groupe fonctionnel comprenant un atome d'oxygène ou d'azote, et Y et Y' représentent indépendamment une chaîne hydrocarbonée ayant 1 à 4 atomes de carbone. X et X' représentent avantageusement un radical amino.

5 Le zirconate organique chélaté peut avantageusement être le triéthanolamine zirconate (TYZOR® TEAZ commercialisé par Dupont de Nemours). Comme exemple de zirconate organique sous forme chélatée compatible en phase aqueuse, on peut également citer celui commercialisé par Dupont de Nemours sous le nom  
10 TYZOR® LAZ (chélate de zirconate et d'acide lactique).

Le métal particulaire de la composition de revêtement peut être choisi dans le groupe constitué par les pigments métalliques tels que l'aluminium, le manganèse, le nickel, le titane, l'acier inoxydable, le zinc, leurs alliages, ainsi que leurs mélanges. Le métal  
15 particulaire est avantageusement choisi parmi le zinc et l'aluminium, ainsi que leurs alliages et leurs mélanges ou leurs alliages avec le manganèse, le magnésium, l'étain ou le Galfan. Le métal particulaire présent dans la composition est avantageusement sous forme de poudre, de différentes structures géométriques homogènes ou hétérogènes, notamment les formes sphériques, lamellaires, lenticulaires ou d'autres  
20 formes spécifiques. Le métal particulaire a avantageusement une granulométrie inférieure à 100 µm, encore plus avantageusement inférieure à 40 µm.

Lorsque le métal particulaire est un alliage ou un mélange de zinc et d'aluminium, l'aluminium peut éventuellement être présent en des quantités très faibles, par exemple 1 à 5 % en poids du métal particulaire, tout en fournissant néanmoins un  
25 revêtement d'aspect brillant. Habituellement, l'aluminium représente au moins 10 % en poids du métal particulaire, ainsi le rapport pondéral de l'aluminium au zinc est de l'ordre de 1:9. D'un autre côté, pour des raisons d'économie, l'aluminium ne représente pas plus d'environ 50 % en poids du zinc et de l'aluminium total, si bien que le rapport pondéral de l'aluminium au zinc peut atteindre 1:1. La teneur en métal  
30 particulaire de la composition de revêtement ne dépassera pas environ 40 % en poids du poids total de la composition pour maintenir le meilleur aspect de revêtement et

représentera habituellement au moins 10 % en poids pour obtenir un aspect de revêtement brillant.

5 Le métal peut renfermer en quantité mineure un ou plusieurs solvants, par exemple du dipropylène-glycol et/ou du white spirit, notamment lorsque le métal a été préparé sous forme lamellaire. Les métaux particuliers renfermant du solvant sont habituellement utilisés sous la forme de pâtes, qui peuvent être utilisées directement avec d'autres ingrédients de la composition. Cependant, les métaux particuliers peuvent également être utilisés sous une forme sèche dans la composition de revêtement.

10

Ledit liant à base de silane comprend avantageusement un silane portant au moins une fonction hydrolysable en fonction hydroxyle choisie parmi un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>. Le silane porte avantageusement trois fonctions hydrolysables en fonction hydroxyle, de préférence identiques. Le silane peut porter en outre une fonction époxy (oxirane), qui favorise la réticulation et l'adhésion au substrat. On entend par « fonction hydrolysable en fonction hydroxyle », toute fonction chimique susceptible de réagir avec l'eau pour se transformer en fonction hydroxyle-OH.

15 Les silanes, dans les compositions de la présente invention, servent d'agents liants. Ils permettent également de stabiliser le bain de revêtement contre une réaction autogène nuisible. Le silane semble se lier et passiver le métal particulier, si bien que la stabilité du bain de la composition de revêtement est améliorée. En outre, il permet d'améliorer l'adhésion du revêtement et sa résistance à la corrosion. Le silane représente avantageusement 3 à 20 % en poids du poids total de la composition.

25 Le silane est avantageusement aisément dispersé dans le milieu aqueux et est, de préférence, soluble dans un tel milieu. Le silane utilisé est avantageusement un silane à fonction époxy choisi parmi le di- ou triméthoxysilane à fonction époxy et le di- ou triéthoxysilane à fonction époxy, ainsi que leurs mélanges, en particulier comme le bêta-(3,4-époxy cyclohexyl)éthyl- triméthoxysilane, le 4-(triméthoxysilyl)butane-1,2-époxyde ou le gamma-glycidoxypropyltriméthoxysilane.

30

Si le titanate et/ou zirconate organique utilisé est un titanate et/ou zirconate organique compatible en phase aqueuse, le silane est avantageusement introduit dans

des quantités telles que les proportions massiques, dans la composition finale, en titanate et/ou zirconate organique compatible en phase aqueuse : silane soient comprises entre 95:5 et 5:95.

5 La composition anti-corrosion peut être préparée par mélange d'une phase organique, comprenant notamment le silane et le métal particulaire, avec une phase aqueuse, comprenant notamment l'eau et le silane. Le titanate et/ou zirconate organique compatible en phase aqueuse peut être introduit soit dans la phase aqueuse soit dans la phase organique.

10 Lorsque le titanate et/ou zirconate organique compatible en phase aqueuse est introduit dans la phase organique, on peut substituer le silane, normalement présent dans la phase organique, par ce titanate et/ou zirconate organique. Les proportions massiques, exprimées en parties sèches, en titanate et/ou zirconate organique et en silane sont avantageusement comprises entre 1:19 et 2:1, plus avantageusement entre 1:16 et 1:8.

15 Lorsque le titanate et/ou zirconate organique compatible en phase aqueuse est introduit dans la phase aqueuse, il est avantageusement préalablement co-hydrolysé avec le silane, normalement présent dans la phase aqueuse. Les proportions massiques en titanate et/ou zirconate organique et en silane lors de la co-hydrolyse sont avantageusement comprises entre 0,12 et 0,36, exprimées en partie sèche. Les  
20 conditions optimales de la co-hydrolyse sont obtenues pour un ratio massique de 0,24 titanate et/ou zirconate pour 1 silane, les ratios étant exprimés en parties sèches.

Pour co-hydrolyser le titanate et/ou le zirconate organique et le silane, on introduit le titanate et/ou le zirconate organique dans le silane, selon un ratio approprié, puis on les co-hydrolyse par ajout de 200 à 500% d'eau. Il semblerait que la durée de la  
25 réaction de co-hydrolyse, c'est-à-dire le temps d'attente qui suit l'ajout de l'eau, par exemple 30 ou 90 mn, n'ait pas d'influence sur les propriétés du co-hydrolysat obtenu. Si au lieu de co-hydrolyser le silane et le titanate et/ou le zirconate organique compatible en phase aqueuse, on les hydrolyse chacun séparément, on obtient des résultats moins satisfaisants en terme de stabilité de produit.

30 L'ajout du titanate et/ou zirconate organique compatible en phase aqueuse dans la phase aqueuse de la composition anti-corrosion améliore plus les propriétés anti-

corrosion de cette composition que si ce titanate et/ou zirconate avait été ajouté dans la phase organique.

Si le titanate et/ou zirconate organique utilisé est un titanate et/ou zirconate compatible en phase organique, avantageusement un tétraalkyle en  $C_1-C_8$  titanate et/ou zirconate, le silane est avantageusement introduit dans des quantités telles que les proportions massiques, dans la composition finale, en titanate et/ou zirconate compatible en phase organique/silane soient comprises entre 60/40 et 5/95, avantageusement entre 50/50 et 10/90.

Le milieu liquide de la composition de revêtement est pratiquement toujours de l'eau ou une combinaison d'eau et de solvant organique. D'autres solvants peuvent éventuellement être utilisés mais, de préférence, seulement en des quantités très faibles. De façon typique, la composition comprend 28 à 65 % en poids d'eau, par rapport au poids total de la composition.

Selon une variante avantageuse de l'invention, la composition de revêtement comprend en outre 1 à 30% en poids de solvant organique ou d'un mélange de solvants organiques, par rapport au poids total de la composition. Les solvants organiques sont avantageusement choisis dans le groupe constitué par les solvants glycoliques tels que les éthers de glycol, en particulier le diéthylène-glycol, le triéthylène-glycol et le dipropylène-glycol, les acétates, le propylène-glycol, le polypropylène-glycol, le nitropropane, les alcools, les cétones, l'éther méthylique de propylène glycol, l'isobutyrate de triméthyl-2,2,4 pentanediol (1,3) (texanol), le white spirit ainsi que leurs mélanges.

Le dipropylène-glycol est particulièrement avantageux, notamment pour des raisons économiques et de protection de l'environnement. La quantité de solvants est avantageusement inférieure à 25 % en poids encore plus avantageusement inférieure à 16 % en poids, par rapport au poids total de la composition. Lorsque les particules métalliques ont été préparées sous forme lamellaire dans un solvant, le métal particulaire résultant peut être sous la forme de pâte. Il peut alors constituer une partie du solvant organique de la composition selon l'invention.

Selon une variante avantageuse de l'invention, la composition de revêtement comprend en outre 0,1 à 7% en poids d'oxyde de molybdène, par rapport au poids total de la composition. La présence d'oxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$  dans la composition de revêtement anti-corrosion permet d'améliorer le contrôle de la protection sacrificielle exercée par le métal particulaire en suspension dans la composition. L'oxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$  est de préférence utilisé sous une forme cristalline orthorhombique essentiellement pure, présentant une teneur en molybdène supérieure à environ 60 % en masse. Avantageusement, l'oxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$  sera utilisé dans les compositions anti-corrosion sous forme de particules de dimensions comprises entre 5 et 200  $\mu\text{m}$ .

Selon une variante avantageuse de l'invention, la composition de revêtement comprend en outre 0,5 à 10% en poids d'un agent renforçateur des propriétés anti-corrosion de la composition choisi dans le groupe constitué par l'yttrium, le zirconium, le lanthane, le cérium, le praséodyme, sous la forme d'oxydes ou de sels.

Ledit agent renforçateur des propriétés anti-corrosion de la composition est avantageusement l'oxyde d'yttrium  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ou le chlorure de cérium. Ledit agent renforçateur des propriétés anti-corrosion de la composition peut avantageusement être associé à l'oxyde de molybdène précité, dans un rapport massique  $0,25 < \text{agent renforçateur des propriétés anti-corrosion} : \text{MoO}_3 < 20$ , avantageusement  $0,5 < \text{agent renforçateur des propriétés anti-corrosion} : \text{MoO}_3 < 16$ , encore plus avantageusement  $0,5 < \text{agent renforçateur des propriétés anti-corrosion} : \text{MoO}_3 < 14$ .

Selon une variante avantageuse, la composition de revêtement comprend en outre un ou des pigments inhibiteurs de corrosion tels que le tri ou polyphosphate d'aluminium, les phosphates, les molybdates, les silicates et borates de zinc, de strontium, de calcium, de baryum et leurs mélanges, à des taux de l'ordre de 0,2 à 4% en poids, par rapport au poids total de la composition de revêtement.

La composition de revêtement selon l'invention peut en outre comprendre un agent épaississant. L'agent épaississant est avantageusement choisi dans le groupe constitué par les dérivés cellulosiques tels que l'hydroxyméthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, l'acétobutyrate de cellulose, la gomme xanthane, les épaississants associatifs de type polyuréthane ou acrylique, les silices, les silicates tels que les silicates de magnésium et/ou de lithium

éventuellement traités ou les argiles organophiles ainsi que leurs mélanges. La teneur en agent épaississant est avantageusement inférieure à 7 % en poids par rapport au poids total de la composition, avantageusement comprise entre 0,005 et 7 % en poids par rapport au poids total de la composition.

- 5 La composition de revêtement selon l'invention peut également comprendre un agent mouillant, selon une teneur avantageusement inférieure à 4 % en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition selon l'invention peut aussi comprendre un stabilisateur de pH tel que l'acide borique, l'acide métaborique, l'acide tétraborique et l'oxyde de bore ou  
10 des sels de bore. La composition peut comprendre, par rapport au poids total de la composition, 0,1 à 10 % en poids, avantageusement 0,2 à 5 % en poids et encore plus avantageusement 0,4 à 0,8 % en poids, de stabilisateur de pH.

La composition peut également comprendre un modificateur de pH, généralement choisi parmi les oxydes et les hydroxydes de métaux alcalins, avantageusement  
15 lithium et le sodium, les oxydes et les hydroxydes des métaux appartenant aux groupes IIA et IIB du tableau périodique, tels que les composés de strontium, calcium, baryum, magnésium et zinc. Le modificateur de pH peut également être un carbonate ou un nitrate des métaux précités.

La composition selon l'invention peut également comprendre des phosphates, des  
20 substituants contenant du phosphore, tels que le ferrophosphate (pigment), des sels non organiques, en des quantités inférieures à 2 % en poids par rapport au poids de la composition.

La composition selon l'invention est avantageusement exempte de chrome VI. La composition peut cependant renfermer du chrome sous une forme soluble ou non  
25 comme, par exemple, du chrome métallique ou du chrome au degré d'oxydation III.

La composition présente une bonne stabilité au stockage, confirmant le rôle protecteur du silane envers une réaction nuisible du métal particulière avec d'autres ingrédients de la composition. Le silane permet également de stabiliser le titanate organique.

30 La présente invention a également pour objet le revêtement obtenu par application de la composition de revêtement selon l'invention sur un substrat avantageusement par pulvérisation, trempage-égouttage ou trempage-centrifugation, la couche de



éventuellement traités ou les argiles organophiles ainsi que leurs mélanges. La teneur en agent épaississant est avantageusement inférieure à 7 % en poids par rapport au poids total de la composition, avantageusement comprise entre 0,005 et 7 % en poids par rapport au poids total de la composition.

- 5 La composition de revêtement selon l'invention peut également comprendre un agent mouillant, selon une teneur avantageusement inférieure à 4 % en poids, comprise entre 0,1 à 4% en poids, par rapport au poids total de la composition.

- La composition selon l'invention peut aussi comprendre un stabilisateur de pH tel que l'acide borique, l'acide métaborique, l'acide tétraborique et l'oxyde de bore ou des sels de bore. La composition peut comprendre, par rapport au poids total de la composition, 0,1 à 10 % en poids, avantageusement 0,2 à 5 % en poids et encore plus avantageusement 0,4 à 0,8 % en poids, de stabilisateur de pH.
- 10

- La composition peut également comprendre un modificateur de pH, généralement choisi parmi les oxydes et les hydroxydes de métaux alcalins, avantageusement le lithium et le sodium, les oxydes et les hydroxydes des métaux appartenant aux groupes IIA et IIB du tableau périodique, tels que les composés de strontium, calcium, baryum, magnésium et zinc. Le modificateur de pH peut également être un carbonate ou un nitrate des métaux précités.
- 15

- La composition selon l'invention peut également comprendre des phosphates, des substituants contenant du phosphore, tels que le ferrophosphate (pigment), des sels non organiques, en des quantités inférieures à 2 % en poids par rapport au poids de la composition.
- 20

- La composition selon l'invention est avantageusement exempte de chrome VI. La composition peut cependant renfermer du chrome sous une forme soluble ou non comme, par exemple, du chrome métallique ou du chrome au degré d'oxydation III.
- 25

La composition présente une bonne stabilité au stockage, confirmant le rôle protecteur du silane envers une réaction nuisible du métal particulière avec d'autres ingrédients de la composition. Le silane permet également de stabiliser le titanate organique.

- La présente invention a également pour objet le revêtement obtenu par application de la composition de revêtement selon l'invention sur un substrat avantageusement par pulvérisation, trempage-égouttage ou trempage-centrifugation, la couche de
- 30

revêtement étant ensuite soumise à une opération de cuisson conduite de préférence à une température comprise entre 180°C et 350°C, pendant environ 10 à 60 minutes, par apport d'énergie thermique, telle que par convection ou infra-rouge, ou pendant environ 30 secondes à 5 minutes par induction.

- 5 Selon un mode de réalisation avantageux, le revêtement anti-corrosion résultera d'une opération d'application impliquant, préalablement à une opération de cuisson, une opération de séchage des pièces métalliques revêtues, par apport d'énergie thermique, telle que par convection, infra-rouge ou induction, à une température comprise entre 30 et 250°C, avantageusement de l'ordre de 70°C, en convection ou
- 10 en infra-rouge pendant 10 à 30 minutes sur ligne ou pendant environ 30 secondes à 5 minutes par induction. Avant le revêtement, il est judicieux dans la plupart des cas d'éliminer la matière étrangère de la surface du substrat, notamment par nettoyage et dégraissage soigneux. Dans ces conditions, l'épaisseur du film sec de revêtement ainsi appliqué est comprise entre 3  $\mu\text{m}$  (11  $\text{g}/\text{m}^2$ ) et 30  $\mu\text{m}$  (110  $\text{g}/\text{m}^2$ ) et de
- 15 préférence entre 4  $\mu\text{m}$  (15  $\text{g}/\text{m}^2$ ) et 12  $\mu\text{m}$  (45  $\text{g}/\text{m}^2$ ), plus particulièrement entre 5  $\mu\text{m}$  (18  $\text{g}/\text{m}^2$ ) et 10  $\mu\text{m}$  (40  $\text{g}/\text{m}^2$ ).

La présente invention s'étend aussi au substrat métallique, de préférence en acier ou en acier revêtu de zinc ou d'une couche à base de zinc déposés par différents modes d'application incluant le dépôt mécanique, à la fonte et l'aluminium, muni d'un

20 revêtement anti-corrosion selon l'invention appliqué à l'aide des compositions précitées.

Le substrat métallique peut être traité au préalable, par exemple par un traitement au chromate ou au phosphate. Ainsi, le substrat peut être prétraité pour avoir, par exemple, un revêtement de phosphate de fer selon une quantité de 0,1 à 1  $\text{g}/\text{m}^2$  ou un

25 revêtement de phosphate de zinc selon une quantité de 1,5 à 4  $\text{g}/\text{m}^2$ .

La présente invention a également pour objet une composition aqueuse de tétraalkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_8$  titanate et/ou de tétraalkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_8$  zirconate, destinée à la préparation d'une composition de revêtement d'un substrat métallique en dispersion aqueuse,

30 préparée à partir d'un solvant organique hydrosoluble, d'un liant contenant un silane portant au moins une fonction hydrolysable en fonction hydroxyle, d'un tétraalkyle

en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> titanate et/ou zirconate et d'eau, dans les proportions suivantes (pourcentages massiques):

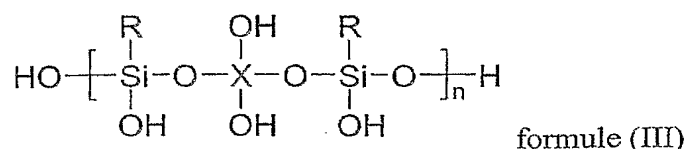
	- solvant organique hydrosoluble	0 à 20%
	- liant à base de silane	20 à 50%
5	- tétraalkyle en C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> titanate et/ou zirconate	5 à 25%
	- eau	40 à 70%

Dans le cadre de la présente invention, c'est-à-dire lorsque le silane se trouve en présence de tétraalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> titanate et/ou zirconate, il semblerait que le silane, sous forme hydrolysé avant condensation, soit capable de réagir avec l'hydrate d'oxyde de titane et/ou de zirconate précité pour donner une chaîne polymérique partielle stable contenant les atomes de silicium et de titane et/ou de zirconate. Le silane semble alors capable de stabiliser le tétraalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> titanate et/ou zirconate. Les réactions chimiques s'écriraient comme suit :

- (1) Hydrolyse du silane :  $R-Si(OR')_3 + 3 H_2O \leftrightarrow R-Si(OH)_3 + 3 R'OH$
- 15 (2) Transformation du titanate ou zirconate organique en hydrate d'oxyde de titane ou de zirconium :  $X(OR'')_4 + 4 H_2O \leftrightarrow X(OH)_4 + 4 R''OH$
- (3) Réaction entre l'hydrate d'oxyde de titane ou de zirconium et le silane hydrolysé :  $2 R-Si(OH)_3 + X(OH)_4 \leftrightarrow X(OH)_2 \cdot 2[R-SiO(OH)_2]$

Le silane et le titanate ou zircoante organique s'associent donc pour former la chaîne polymérique partielle suivante :  $X(OH)_2 \cdot 2[R-SiO(OH)_2]$

La réaction peut continuer et conduire à la formation d'une chaîne polymérique de formule (III) suivante :



dans laquelle X représente Ti ou Zr

25 Le solvant organique hydrosoluble est avantageusement choisi dans le groupe constitué par les solvants glycoliques tels que les éthers de glycol, en particulier le diéthylène-glycol, le triéthylène-glycol et le dipropylène-glycol, les acétates, le propylène-glycol, les alcools, les cétones, l'éther de propylène glycol, ainsi que leurs mélanges.

Le silane portant au moins une fonction hydrolysable en fonction hydroxyle contenu dans le liant est avantageusement choisi parmi un radical alcoxy en  $C_1-C_4$ , encore plus avantageusement en  $C_1-C_2$ . En outre, ce silane porte avantageusement une fonction époxy. Ledit silane est de préférence choisi parmi le di- ou triméthoxysilane à fonction époxy et le di- ou triéthoxysilane à fonction époxy, ainsi que leurs mélanges, en particulier le gamma-glycidoxypropyltriméthoxysilane ou le bêta-(3,4-époxy-cyclohexyl)éthyltriméthoxysilane.

Le tétraalkyle en  $C_1-C_8$  titanate est avantageusement choisi dans le groupe constitué par le tétraéthyltitanate (TET), le tétra-n-butyltitanate ( $T_nBT$ ) et l'octylène-glyxoltitanate (OGT) et le tétraalkyle en  $C_1-C_8$  zirconate est choisi dans le groupe constitué par le tétra-n-propyl zirconate et le tétra-n-butyl zirconate. Dans la composition aqueuse, le ratio massique tétraalkyle en  $C_1-C_8$  titanate et/ou zirconate par rapport au silane est de 60/40 maximum, avantageusement à 50/50 maximum, avantageusement à 40/60 maximum.

La préparation de la composition aqueuse de tétraalkyle en  $C_1-C_8$  titanate et/ou de tétraalkyle en  $C_1-C_8$  zirconate peut être préparée par mélange du liant à base de silane, dudit titanate ou zirconate et le cas échéant dudit solvant organique hydrosoluble, avec une faible quantité d'eau puis par ajout progressif continu, en faible débit, de la quantité d'eau restante.

Sous cette forme stabilisée, le tétraalkyle en  $C_1-C_8$  titanate et/ou zirconate pourra par exemple ensuite être introduit dans une composition de revêtement d'un substrat métallique en phase aqueuse, notamment une composition de revêtement anti-corrosion à base de métal particulière en dispersion aqueuse, tout en limitant la formation de dioxyde de titane.

La présente invention concerne enfin l'utilisation de la composition aqueuse de tétraalkyle en  $C_1-C_8$  titanate et/ou de tétraalkyle en  $C_1-C_8$  zirconate définie ci-dessus en pré-traitement pour des revêtements ou adhésifs (polyuréthane, acrylique, caoutchouc...). Cette composition peut aussi être utilisée en post-traitement comme sealer à base de particules métalliques. Cette composition peut également être utilisée en traitement de passivation pour des substrats à base d'acier, de zinc, d'aluminium ou d'acier recouvert d'un revêtement à base de zinc. Cette composition

peut enfin être utilisée ou en additif pour améliorer l'adhésion des revêtements ou adhésifs (polyuréthane, acrylique, caoutchouc,...) en phase aqueuse.

- 5 Les exemples ci-après montrent des manières selon lesquelles la présente invention peut être mise en œuvre, mais ne limitent en aucune façon la présente invention.

Préparation des panneaux d'essai :

- 10 Sauf indication contraire, les panneaux d'essai sont typiquement des panneaux d'acier à faible teneur en carbone, laminés à froid. Ils peuvent être préparés tout d'abord par immersion dans une solution de nettoyage. Ensuite, les panneaux peuvent être frottés avec un tampon de nettoyage puis rincés à l'eau et de nouveau immergés dans la solution de nettoyage. Après l'élimination de la solution, les panneaux sont rincés avec de l'eau du robinet et séchés.

15 Application du revêtement aux parties d'essai et poids du revêtement :

- Les parties propres sont revêtues, de façon typique, en les plongeant dans la composition de revêtement, en retirant et en drainant la composition en excès de celle-ci, quelquefois avec une action d'agitation modérée, et ensuite par cuisson immédiate ou séchage à la température ambiante ou prédurcissement à une température modérée jusqu'à ce que le revêtement soit sec au toucher et ensuite cuit.
- 20 Les poids de revêtement ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) sont déterminés par pesées comparatives avant et après revêtement.

Essai de résistance à la corrosion (ISO 9227) et estimation :

- La résistance à la corrosion de parties revêtues est mesurée au moyen de l'essai de projection de sel standard (brouillard salin) pour des peintures et vernis ISO 9227.
- 25 Dans cet essai, les parties sont placées dans une chambre maintenue à une température constante où elles sont exposées à une fine projection (brouillard) d'une solution saline à 5 % pendant des périodes spécifiques de temps, rincées à l'eau et séchées. L'étendue de la corrosion des parties éprouvées peut être exprimée sous la
- 30 forme du pourcentage de rouille rouge.

**Exemple 1 : composition à base de titanate organique compatible en phase organique**

<i>Constituant</i>	<i>Quantité (g/Kg)</i>
DPG (dipropylène glycol)	170,60
R40 <sup>5</sup>	13,00
R95 <sup>6</sup>	14,00
Aluminium sec <sup>2</sup>	25,00
Pâte de zinc <sup>1</sup>	245,00
Silane A-187 <sup>3</sup>	90,00
Dehydran <sup>10</sup>	5,00
Silicate de sodium <sup>4</sup>	8,00
Acide borique	7,50
Oxyde de molybdène <sup>9</sup>	8,00
T <sub>n</sub> BT (tétra-n-butyletitanate) <sup>8</sup>	40,00
Kelzan <sup>7</sup>	0,65
Eau	373,30

Tableau 1

<sup>1</sup> Zinc sous forme de pâte à environ 92 % dans le white spirit<sup>2</sup> Alu Chromal VIII poudre commercialisé par Eckart Werke5 <sup>3</sup>  $\gamma$  glycidoxypropyltriméthoxysilane (Crompton)<sup>4</sup> silicate de sodium (Rhodia)<sup>5,6</sup> Nonylphénol éthoxylé de R40 ou de R95, fournisseur Oxiteno SA (Brésil)<sup>7</sup> Kelzan/ Rhodopol 23 de Rhodia<sup>8</sup> fournisseur Dupont de Nemours10 <sup>9</sup> fournisseur Lavollée<sup>10</sup> fournisseur Cognis SA**Exemple 2 : composition à base de titanate organique compatible en phase organique**

a) composition :

<i>Constituant</i>	<i>Quantité (g/Kg)</i>
DPG (dipropylène glycol)	175,60
R40	13,00
R95	14,00
Aluminium sec	10,00
Pâte de zinc	260,00
Silane A-187	115,00
Silicate H 300	10,00
Acide borique	9,50
Oxyde de molybdène	10,00
T <sub>n</sub> BT (tétra-n-butyletitanate)	60,00
Kelzan	0,65
Eau	317,25

Tableau 2

## b) Résultats des tests de résistance au brouillard salin

<i>Durée du bain (jours)</i>	<i>Densité couche de revêtement (g/m<sup>2</sup>)</i>	<i>Résistance au brouillard salin (heures)</i>
5	23,6	2 064
10	19,8	1 944
15	20,1	1 752

Tableau 3

**Exemple 3 : composition à base de titanate organique compatible en phase organique**

## a) composition :

<i>Constituant</i>	<i>Quantité (g/Kg)</i>
DPG (dipropylène glycol)	153,50
R40	13,00
R95	14,00
Aluminium sec	10,00
Pâte de zinc	260,00
Silane A-187	95,00
Silicate H 300	10,00
Acide borique	9,50
Oxyde de molybdène	10,00
TET (tétraéthylènetitanate) <sup>II</sup>	40,00
Kelzan	0,65
Eau	379,35

Tableau 4

<sup>II</sup> fournis par Dupont de Nemours

## b) Résultats des tests au brouillard salin

<b>Durée du bain (jours)</b>	<b>Densité couche de revêtement (g/m<sup>2</sup>)</b>	<b>Résistance au brouillard salin (heures)</b>
5	20,8	456
10	19,7	360

Tableau 5

**Exemple 4 : procédé de préparation d'une composition aqueuse de tétrabutyltitanate, titanate organique compatible en phase organique :**

On mélange dans l'ordre les réactifs suivants :

a) 30,00 g de DPG (dipropylèneglycol)

b) 50,00 g de silane A-187

c) 20,00 g de TBT (tétrabutyltitanate)

La solution obtenue est laissée reposée 24 heures. Le silane, introduit dans le DPG avant le T<sub>n</sub>BT, réagit avec l'eau éventuellement présente dans le DPG. On évite ainsi une réaction incontrôlée du titanate organique avec l'eau éventuellement présente dans le DPG.

- 5 On ajoute 100,00 g d'eau (=100,00 mL) en respectant le procédé suivant :
- i) ajouter 0,125 mL d'eau goutte à goutte puis laisser reposer la solution 10 minutes ;
  - ii) répéter l'étape i) 5 fois ;
  - iii) ajouter la quantité d'eau restante à un débit de 0,25 mL d'eau/minute/3
- 10 pulses, soit environ 0,083 mL d'eau toutes les 20 secondes.

On obtient une composition aqueuse de titanate organique incolore. De petits cristaux peuvent apparaître, on suppose que ce sont des cristaux de silice.

La durée totale de la préparation de la composition aqueuse de titanate organique est d'environ 7h30.

- 15 La composition aqueuse de titanate organique est laissée reposée au moins 24 heures avant d'être éventuellement introduite dans une composition de revêtement anti-corrosion.

- 20 **Exemple 5 : procédé de préparation d'une composition aqueuse de titanate organique compatible en phase organique :**

On procède de la même façon que dans l'exemple 4 sauf que la quantité introduite de T<sub>n</sub>BT est de 30,00 g. On obtient une composition aqueuse de titanate organique incolore, parfois légèrement jaune.

- 25 **Exemple 6 : procédé de préparation d'une composition aqueuse de titanate organique compatible en phase organique :**

On procède de la même façon que dans l'exemple 4 sauf que la quantité introduite de T<sub>n</sub>BT est de 40,00 g. On obtient une composition aqueuse de titanate organique incolore, parfois légèrement jaune.



**Exemple 7 : procédé de préparation d'une composition aqueuse de titanate organique compatible en phase organique :**

On procède de la même façon que dans l'exemple 4 sauf que la quantité introduite de  $T_nBT$  est de 40,00 g et la quantité introduite de silane A 187 est de 70,00 g. On obtient une composition aqueuse de titanate organique incolore, parfois légèrement jaune.

**Exemple 8 : résistance à la corrosion d'une composition de revêtement selon l'invention à base de titanate organique compatible en phase organique**

La composition aqueuse de titanate organique obtenue à l'exemple 6 est introduite dans une composition de revêtement anti-corrosion. Le tableau 6 suivant indique la formulation de la composition ainsi obtenue et celle d'une composition de revêtement anti-corrosion de l'art antérieur ne contenant pas de titanate organique.

	<i>Composition selon l'invention A (g/Kg)</i>	<i>Composition de l'art antérieur B (g/Kg)</i>
DPG	160,60	160,60
Silane A 187	90,00	90,00
Eau	383,30	421,10
<b>Tétra-n-butyltitanate</b>	<b>40,00</b>	-
Lamelles d'Aluminium secs	25,00	25,00
Pâte de zinc	245,00	245,00
Oxyde de Molybdène	8,00	10,00
R40	13,00	13,00
R95	14,00	14,00
Dehydran	5,00	5,00
Silicate de sodium	8,00	8,00
Acide borique	7,50	7,50
Kelzan	0,60	0,80

Tableau 6

Les caractéristiques de la composition A sont reportées dans le tableau 7 suivant :

<i>Durée du bain</i>	<i>adhésion</i>	<i>apparence</i>	<i>pH</i>	<i>densité</i>	<i>% de solide</i>	<i>viscosité</i>
72 heures	excellente	très bonne	7,7	1,35	36,1	54s (23°C)
5 jours	excellente	très bonne	7,9	1,36	37,0	64s (23°C)
10 jours	excellente	très bonne	8,1	1,39	38,3	70s (26°C)
15 jours	excellente	très bonne	7,9	1,40	40,0	83s (26°C)
20 jours	excellente	très bonne	7,8	1,42	41,9	121s (25°C)
25 jours	excellente	très bonne	8,1	1,39	39,4	90s (24°C)

Tableau 7

La résistance au brouillard salin des deux compositions est comparée. Les valeurs de résistance au brouillard salin mesurées sont résumées dans le tableau 8 suivant.

<i>Composition selon l'invention A</i>		<i>Composition de l'art antérieur B</i>	
Densité couche de revêtement (g/m <sup>2</sup> )	Résistance au brouillard salin (heures)	Densité couche de revêtement (g/m <sup>2</sup> )	Résistance au brouillard salin (heures)
16	704	16	208
20	880	20	260
24	1 056	24	312
28	1 232	28	364
32	1 408	32	416
36	1 584	36	468

Tableau 8

- 5 On observe ainsi des résultats de résistance au brouillard salin satisfaisant pour la composition de revêtement selon l'invention. En effet, pour une densité de couche de 24 g/m<sup>2</sup>, il est possible d'atteindre une durée de résistance au brouillard salin supérieure à 1000 heures alors que pour une composition sans titanate organique la durée de résistance au brouillard salin est seulement de 312 heures. L'ajout de
- 10 titanate organique permet d'au moins tripler la résistance à la corrosion du revêtement dans ces conditions.

**Exemple 9 : composition à base de titanate organique compatible en phase organique**

- 15 L'ajout de faibles quantités de titanate organique (10, 20 ou 30 g/kg) permet de diminuer la quantité de silane et d'oxyde de molybdène à introduire, ce qui permet une limitation des coûts, tout en conservant des bons résultats anti-corrosion.
- Dans les exemples de compositions suivantes (tableau 9), la quantité de silane est réduite de 44% et la quantité d'oxyde de molybdène est réduite de 20%, par rapport
- 20 aux quantités classiquement introduite dans des compositions de revêtement anti-corrosion.

	<i>Composition C</i> (g/Kg)	<i>Composition D</i> (g/Kg)	<i>Composition E</i> (g/Kg)
DPG	160,60	160,60	160,60
Silane A 187	50,00	50,00	50,00
Eau	453,20	443,20	433,20
<b>Tétra-n-butyletitanate</b>	<b>10,00</b>	<b>20,00</b>	<b>30,00</b>
Lamelles d'Aluminium secs	25,00	25,00	25,00
Pâte de zinc	245,00	245,00	245,00
Oxyde de Molybdène	8,00	8,00	8,00
R40	13,00	13,00	13,00
R95	14,00	14,00	14,00
Dehydran	5,00	5,00	5,00
Silicate de sodium	8,00	8,00	8,00
Acide borique	7,50	7,50	7,50
Kelzan	0,70	0,70	0,70

Tableau 9

Les valeurs de résistance au brouillard salin mesurées sont résumées dans le tableau 10 suivant.

	<i>Composition C</i>	<i>Composition D</i>	<i>Composition E</i>
Poids de couche (g/m <sup>2</sup> )	21	22,5	20,5
Rouille rouge (nombre d'heures)	170	310	430

Tableau 10

5

**Exemple 10 : procédé d'introduction de titanates ou de zirconates organiques chélatés, compatibles en phase aqueuse, dans une phase aqueuse – co-hydrolyse avec le silane :**

a) titanates

i) préparation de la phase aqueuse :

10 10 parties en poids de TYZOR® TEP (fourni par Dupont de Nemours, extrait sec de 60%) et 25 parties en poids de silane A-187 sont mélangés sous agitation magnétique pendant une heure. On ajoute ensuite rapidement 113 parties en poids d'eau et on maintient l'agitation magnétique pendant une heure.

15 Ce mélange est ensuite introduit dans une composition aqueuse constituée de 350 parties en poids d'eau, 8,8 parties en poids de silicate de sodium, 8,2 parties en poids d'acide borique et 9 parties en poids d'oxyde de molybdène.

ii) composition de la phase organique :

La phase organique contient :

- dipropylène glycol 75 parties en poids

20 - Remcopal N4 100<sup>12</sup> 14 parties en poids

- Remcopal N9 1001<sup>13</sup> 15,5 parties en poids
  - Silane A 187 70 parties en poids
  - Pâte de zinc 235 parties en poids
  - Aluminium Stapa<sup>14</sup> 30 parties en poids
  - Schwego foam 8325<sup>15</sup> 5,5 parties en poids
  - oxyde d'Yttrium<sup>16</sup> 30 parties en poids
  - aérosil 380<sup>17</sup> 0,4 parties en poids
- <sup>12</sup> agent mouillant de type nonylphénol éthoxylé (CECA)
- <sup>13</sup> agent mouillant de type nonylphénol éthoxylé (CECA)
- <sup>14</sup> Chromal VIII à 80% dans du dipropylène glycol, commercialisé par Eckart Werke
- <sup>15</sup> antimousse de type hydrocarbure (Schwegman)
- <sup>16</sup> Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de pureté égale à 99,99 %
- <sup>17</sup> agent anti-sédimentation de type silice (Degussa)
- 15 iii) résultats des tests au brouillard salin :
- Bain selon l'invention : composition de revêtement anti-corrosion selon l'invention : les phases organique et aqueuse obtenues (étapes ii) et i), respectivement) sont mélangées.
  - Bain de référence : composition de référence :
- 20 La phase aqueuse de la composition de référence contient :
- eau 463 parties en poids
  - Silicate de sodium 20 N 32 8,8 parties en poids
  - Acide borique 8,2 parties en poids
  - Oxyde de molybdène 9 parties en poids
- 25 Silane A 187 31 parties en poids
- La phase organique de la composition de référence a la même composition que la phase organique du bain selon l'invention (étape ii)).
- Les essais aux brouillards salins sont effectués après un vieillissement des bains, selon l'invention et de référence, de l'ordre de 48 heures. Les résultats obtenus sont
- 30 donnés dans le tableau 11 suivant :

	Résultats sur vis (5 <sup>d</sup> / 4,8 <sup>e</sup> )			Résultats sur support acier	
	Tel que	V + CM <sup>a</sup>	2 × G <sup>b</sup>	Protection sacrificielle <sup>c</sup>	2 × G <sup>b</sup>
Bain de référence	672 / 672	456 / 840	168 / 336	624	168
Bain selon l'invention	> 1150	840 / 912	336 / 576	1150	744

Tableau 11

<sup>a</sup> V + CM : résultats brouillard salin après que les vis aient subis des chocs mécaniques de vibrations et de chutes.

<sup>b</sup> 2 × G : résultats brouillard salin après que les vis ou les plaques aient subies deux fois un gravillonnage, c'est à dire une projection d'impacts.

<sup>c</sup> Protection sacrificielle : nombre d'heures, d'exposition au brouillard salin, sans rouille rouge après incision du revêtement jusqu'au métal.

<sup>d</sup> notation 5 : résultats correspondant à moins de 1% de rouille rouge en surface.

<sup>e</sup> notation 4,8 : résultats correspondant à moins de 5% de rouille rouge en surface.

Le tableau 11 fait apparaître clairement que l'introduction de titanate organique chélaté, compatible en phase aqueuse, co-hydrolysé avec le silane dans les compositions de revêtement augmente la tenue au brouillard salin des échantillons traités par ces compositions.

### Revendications

1. Composition de revêtement anti-corrosion de pièces métalliques à base de métal particulaire en dispersion aqueuse comprenant dans les proportions suivantes (pourcentages massiques):
- un titanate et/ou un zirconate organique 0,3 à 24% ;
  - un métal particulaire ou un mélange de métaux particuliers 10 à 40 % ;
  - un liant à base de silane 1 à 25% ;
  - eau q.s.p. 100 % ;
- à la condition que la somme du titanate et/ou zirconate organique et du liant à base de silane soit comprise entre 5 et 25%.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le titanate organique est choisi dans le groupe constitué par les titanates compatibles en phase organique et les titanates compatibles en phase aqueuse et le zirconate organique est choisi dans le groupe constitué par les zirconates compatibles en phase organique et les zirconates compatibles en phase aqueuse.
3. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que les titanates compatibles en phase organique sont des tétraalkyle en  $C_1-C_8$  titanates, avantageusement choisis dans le groupe constitué par le tétraéthyltitanate, le tétra-n-butyltitanate et l'octylèneglycoltitanate, et les zirconates compatibles en phase organique sont des tétraalkyle en  $C_1-C_8$  zirconates, avantageusement choisis dans le groupe constitué par le tétra-n-propyl zirconate et le tétra-n-butyl zirconate.
4. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que les titanates compatibles en phase aqueuse sont des titanates organiques chélatés, avantageusement choisis dans le groupe constitué par les triéthanolamines titanates, et les zirconates compatibles en phase aqueuse sont zirconates organiques chélatés, avantageusement les triéthanolamines zirconates.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le métal particulaire est choisi parmi le zinc et l'aluminium, ainsi que leurs alliages et leurs mélanges ou leurs alliages avec le manganèse, le magnésium, l'étain ou le galfan.

5

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le liant à base de silane comprend un silane portant au moins une fonction hydrolysable en fonction hydroxyle choisie parmi un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

10

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le silane porte en outre une fonction époxy.

15

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce que le silane est choisi parmi le di- ou triméthoxysilane à fonction époxy et le di- ou triéthoxysilane à fonction époxy, ainsi que leurs mélanges, en particulier le gamma-glycidoxypropyltriméthoxysilane ou le bêta-(3,4-époxycyclohexyl)éthyltriméthoxysilane.

20

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre 1 à 30% en poids de solvant organique ou d'un mélange de solvants organiques, par rapport au poids total de la composition.

25

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que le solvant organique est choisi dans le groupe constitué par les solvants glycoliques tels que les éthers de glycol, en particulier le diéthylène-glycol, le triéthylène-glycol et le dipropylène-glycol, les acétates, le propylène-glycol, le polypropylène-glycol, le nitropropane, les alcools, les cétones, l'éther de propylène glycol, l'isobutyrate de triméthyl-2,2,4 pentanediol (1,3) (texanol), le white spirit ainsi que leurs mélanges.

30

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le métal particulière est choisi parmi le zinc et l'aluminium, ainsi que leurs alliages et leurs mélanges ou leurs alliages avec le manganèse, le magnésium, l'étain ou le Galfan.
- 5
6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le liant à base de silane comprend un silane portant au moins une fonction hydrolysable en fonction hydroxyle choisie parmi un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.
- 10
7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le silane porte en outre une fonction époxy.
8. Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce que le silane est choisi parmi le di- ou triméthoxysilane à fonction époxy et le di- ou triéthoxysilane à fonction époxy, ainsi que leurs mélanges, en particulier le gamma-glycidoxypropyltriméthoxysilane ou le bêta-(3,4-époxycyclohexyl)éthyltriméthoxysilane.
- 15
9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre 1 à 30% en poids de solvant organique ou d'un mélange de solvants organiques, par rapport au poids total de la composition.
- 20
10. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que le solvant organique est choisi dans le groupe constitué par les solvants glycoliques tels que les éthers de glycol, en particulier le diéthylène-glycol, le triéthylène-glycol et le dipropylène-glycol, les acétates, le propylène-glycol, le polypropylène-glycol, le nitropropane, les alcools, les cétones, l'éther de propylène glycol, l'isobutyrate de triméthyl-2,2,4 pentanediol (1,3) (texanol), le white spirit ainsi que leurs mélanges.
- 25
- 30



11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre 0,1 à 7% en poids d'oxyde de molybdène, par rapport au poids total de la composition.

5 12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre 0,5 à 10% en poids, par rapport au poids total de la composition, d'un agent renforçateur des propriétés anti-corrosion choisi dans le groupe constitué par l'yttrium, le zirconium, le lanthane, le cérium, le praséodyme, sous la forme d'oxydes ou de sels, avantageusement l'oxyde d'yttrium  
10  $Y_2O_3$ , ou 0,2 à 4 % en poids, par rapport au poids total de la composition, d'un pigment inhibiteur de corrosion tel que le triphosphate d'aluminium.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un agent épaississant, avantageusement  
15 0,005 à 7% en poids par rapport au poids total de la composition, et/ou un agent mouillant, avantageusement 0,1 à 4% en poids par rapport au poids total de la composition.

14. Revêtement anticorrosion de pièces métalliques, caractérisé en ce qu'il est  
20 obtenu à partir d'une composition de revêtement selon l'une des revendications 1 à 13, par pulvérisation, trempage-égouttage ou trempage-centrifugation, la couche de revêtement étant soumise à une opération de cuisson par apport d'énergie thermique, telle que par convection, infra-rouge ou induction, conduite de préférence à une  
25 température comprise entre 180°C et 350°C, pendant environ 10 à 60 minutes en convection ou infra-rouge, ou pendant 30 secondes à 5 minutes en induction.

15. Revêtement anticorrosion de pièces métalliques selon la revendication 14, caractérisé en ce que préalablement à une opération de cuisson, les pièces métalliques revêtues sont soumises à une opération de séchage par apport d'énergie  
30 thermique, telle que par convection, infra-rouge ou induction, notamment à une température comprise entre 30 et 250°C par convection pendant environ 10 à 30 minutes sur ligne ou par induction pendant 30 secondes à 5 minutes.

16. Revêtement anticorrosion de pièces métalliques selon l'une des revendications 14 à 15, caractérisé en ce qu'il est appliqué sur les pièces métalliques à protéger, avec une épaisseur de film sec comprise entre 3  $\mu\text{m}$  (11  $\text{g/m}^2$ ) et 30  $\mu\text{m}$  (110  $\text{g/m}^2$ ) et de  
5 préférence entre 4  $\mu\text{m}$  (15  $\text{g/m}^2$ ) et 12  $\mu\text{m}$  (45  $\text{g/m}^2$ ), plus particulièrement entre 5  $\mu\text{m}$  (18  $\text{g/m}^2$ ) et 10  $\mu\text{m}$  (40  $\text{g/m}^2$ ).
17. Substrat métallique, de préférence en acier ou en acier revêtu de zinc ou d'une couche à base de zinc déposés par différents modes d'application incluant le  
10 dépôt mécanique, de fonte ou d'aluminium, muni d'un revêtement anticorrosion selon l'une des revendications 14 à 16.
18. Composition aqueuse de tétraalkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_8$  titanate, destinée à la préparation d'une composition de revêtement d'un substrat métallique en dispersion  
15 aqueuse, préparée à partir d'un solvant organique hydrosoluble, d'un liant contenant un silane portant au moins une fonction hydrolysable en fonction hydroxyle, d'un titanate ou zirconate compatible en phase organique et d'eau, dans les proportions suivantes (pourcentages massiques):
- |    |   |          |
|----|---|----------|
| 20 | - solvant organique hydrosoluble                                  | 0 à 20%  |
|    | - liant à base de silane  | 20 à 50% |
|    | - tétraalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_8$ titanate et/ou zirconate | 5 à 25%  |
|    | - eau   | qsp 100% |
19. Composition selon la revendication 18, caractérisée en ce que le solvant  
25 organique hydrosoluble est choisi dans le groupe constitué par les solvants glycoliques tels que les éthers de glycol, en particulier le diéthylène-glycol, le triéthylène-glycol et le dipropylène-glycol, les acétates, le propylène-glycol, l'éther méthylique de propylène-glycol, les alcools, les cétones, ainsi que leurs mélanges.
- 30 20. Composition selon l'une quelconque des revendications 18 ou 19, caractérisée en ce que le liant comprend un silane portant au moins une fonction hydrolysable en fonction hydroxyle choisie parmi un radical alcoxy en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ .

21. Composition selon l'une quelconque des revendications 18 à 20, caractérisée en ce que le silane porte en outre une fonction époxy.

5 22. Composition selon la revendication 21, caractérisée en ce que le silane est choisi parmi le di- ou triméthoxysilane à fonction époxy et le di- ou triéthoxysilane à fonction époxy, ainsi que leurs mélanges, en particulier le gamma-glycidoxypropyltriméthoxysilane ou le bêta-(3,4-époxy cyclohexyl) éthyltriméthoxysilane.

10

23. Composition selon l'une quelconque des revendications 18 à 22, caractérisée en ce que le tétraalkyle en  $C_1-C_8$  titanate est avantageusement choisis dans le groupe constitué par le tétraéthyltitanate, le tétra-n-butyltitanate et l'octylène glycoltitanate, et le tétraalkyle en  $C_1-C_8$  zirconate est avantageusement choisis dans le groupe

15

24. Utilisation de la composition selon l'une quelconque des revendications 18 à 23, en pré-traitement pour des revêtements ou adhésifs, en post-traitement comme sealer à base de particules métalliques, en traitement de passivation pour des

20 substrats à base d'acier, de zinc, d'aluminium ou d'acier recouvert d'un revêtement à base de zinc, ou en additif pour améliorer l'adhésion des revêtements ou adhésifs en phase aqueuse.

reçue le 16/02/05



26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

0 825 83 85 87

0,15 € TTC/mn

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235\*03

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° ...1/.1.

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire



DB 113 @ W / 210103

Vos références pour ce dossier (facultatif)

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

240709 D21338 ANB

TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

Composition de revêtement anti-corrosion en dispersion aqueuse comprenant un titanate et/ou un zirconate organique

LE(S) DEMANDEUR(S) :

DACRAL : 120, rue Galilée Zaet de Creil St Maximin 60100 CREIL FRANCE

DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :

1	Nom		
	Prénoms		
Adresse	Rue	ESPINOSA Antonio Francisco Iandoli	
	Code postal et ville	Rua Duarte Monis Barreto 61 Jardim dos Estados SAO PAULO, SP	
Société d'appartenance (facultatif)		SAO PAULO 04641-050 BRESIL	

2	Nom		
	Prénoms		
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			

3	Nom		
	Prénoms		
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			

S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.

DATE ET SIGNATURE(S)  
DU (DES) DEMANDEUR(S)  
OU DU MANDATAIRE  
(Nom et qualité du signataire)

92-1001



PCT/IB2005/000488

